



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 51/44, 51/487, 51/43, 51/42, 55/14, 51/31</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/44980</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 10 septembre 1999 (10.09.99)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/00420 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 24 février 1999 (24.02.99) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/02928 5 mars 1998 (05.03.98) <b>FR</b> <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> COSTANTINI, Michel [FR/FR]; 10, rue du Docteur Bonhomme, F-69003 Lyon (FR). FACHE, Eric [FR/FR]; 33 A, chemin des Petites Broses, F-69300 Caluire et Cuire (FR). LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte-Beuve, F-69330 Meyzieu (FR). <b>(74) Mandataire:</b> ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> BR, BY, CA, CN, CZ, ID, JP, KR, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR SEPARATING AND PURIFYING ADIPIC ACID <b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE SEPARATION ET DE PURIFICATION DE L'ACIDE ADIPIQUE <b>(57) Abstract</b> The invention concerns the treatment of reaction mixtures derived from an oxidation reaction of cyclohexane into adipic acid and more particularly the separation of the different constituents of said mixtures and the purification of the adipic acid. <b>(57) Abrégé</b> La présente invention concerne le traitement des mélanges réactionnels issus d'une réaction d'oxydation du cyclohexane en acide adipique et plus particulièrement la séparation des différents constituants desdits mélanges et la purification de l'acide adipique.		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Belarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## PROCEDE DE SEPARATION ET DE PURIFICATION DE L'ACIDE ADIPIQUE

La présente invention concerne le traitement des mélanges réactionnels issus d'une réaction d'oxydation du cyclohexane en acide adipique et plus particulièrement la  
5 séparation des différents constituants desdits mélanges et la purification de l'acide adipique.

L'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique est un procédé qui a été travaillé depuis longtemps, notamment en raison des avantages évidents qu'il y aurait à convertir le cyclohexane en acide adipique, en une seule étape et sans mettre  
10 en oeuvre un oxydant tel que l'acide nitrique, ce composé générant des oxydes d'azote qu'il faut ensuite traiter pour éviter toute pollution.

Le brevet WO-A-94/07834 décrit l'oxydation d'hydrocarbures cycliques en diacides correspondants, en phase liquide comportant un solvant, à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène et en présence d'un catalyseur d'oxydation tel qu'un composé du cobalt,  
15 ledit solvant comprenant un acide organique n'ayant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires. Ce brevet développe plus particulièrement les phases de traitement du mélange réactionnel final. Ce traitement consiste à séparer le diacide formé, en refroidissant le mélange pour provoquer la précipitation dudit diacide, à séparer par filtration le diacide de deux phases liquides, une non-polaire qui est  
20 recyclée, une polaire qui est également recyclée après une éventuelle hydrolyse et une séparation d'une quantité supplémentaire de diacide.

Ce brevet propose une solution pour oxyder en une étape le cyclohexane en acide adipique avec une sélectivité industriellement acceptable, mais il ne fournit pas de solution applicable industriellement au traitement du mélange réactionnel issu de  
25 l'oxydation, prenant en compte la séparation des différents produits et sous-produits de la réaction, des produits non transformés et du catalyseur.

En outre, il s'avère en pratique qu'un procédé de traitement aussi sommaire ne conduit pas à un acide adipique présentant la pureté requise dans de très nombreuses applications de cette matière première très importante.

30 En effet, que ce soit pour la production de polyamide 6.6 ou pour d'autres applications telles que la production de certains polyuréthannes, la pureté de l'acide adipique mis en oeuvre doit être extrêmement élevée, tant pour les teneurs en sous-produits organiques pouvant amener des colorations indésirables que pour les teneurs en résidus métalliques, notamment les traces du catalyseur utilisé.

35 La présente invention concerne donc un procédé perfectionné de traitement du mélange réactionnel issu de l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique par l'oxygène moléculaire, dans un solvant organique et en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que ledit procédé comporte :

- une décantation en deux phases liquides : une phase supérieure essentiellement cyclohexanique et une phase inférieure comprenant essentiellement le solvant, les diacides formés, le catalyseur et une partie des autres produits de la réaction et du cyclohexane non transformé ;
- 5 - une distillation de ladite phase inférieure, permettant de séparer d'une part un distillat comprenant au moins une partie des composés les plus volatils tels que le solvant organique, l'eau ainsi que le cyclohexane non transformé, la cyclohexanone, le cyclohexanol, les esters de cyclohexyle et les lactones éventuellement présents, et d'autre part le pied de distillation comprenant les diacides formés, le catalyseur ;
- 10 - une séparation du catalyseur du pied de distillation obtenu précédemment, soit par cristallisation dans l'eau, par électrodialyse ou par passage sur résine échangeuse d'ions, après dissolution dudit pied de distillation dans l'eau, soit par lavage à l'eau ou par extraction liquide-liquide ;
- un traitement de purification réducteur et/ou oxydant de l'acide adipique en solution
- 15 aqueuse ;
- une cristallisation précédant ou suivant le traitement de purification lorsqu'elle n'a pas été réalisée pour séparer le catalyseur ;
- une recristallisation dans l'eau de l'acide adipique.

20 La phase cyclohexanique obtenue dans l'étape de décantation est le plus souvent réintroduite dans une opération d'oxydation du cyclohexane.

Le solvant organique mis en oeuvre dans l'oxydation du cyclohexane est plus particulièrement choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques. C'est le plus souvent l'acide acétique.

25 Le catalyseur contient de préférence du cobalt, du manganèse, un mélange de cobalt avec un ou plusieurs autres métaux comme le manganèse, le chrome, le fer, le zirconium, l'hafnium, le cuivre. Parmi les mélanges à base de cobalt, les catalyseurs comprenant soit du cobalt et du chrome, soit du cobalt, du chrome et du zirconium, soit du cobalt et du fer, soit du cobalt et du manganèse, soit du cobalt et du zirconium et/ou de l'hafnium conviennent plus particulièrement bien. Ce catalyseur est engagé

30 pour l'oxydation du cyclohexane, sous la forme de composés de ces métaux solubles dans le milieu réactionnel.

L'étape de distillation de la phase inférieure est conduite de telle façon que la majeure partie et, dans la mesure du possible, la quasi-totalité du cyclohexane non transformé, pouvant être encore présent dans cette phase inférieure, et du solvant,

35 notamment de l'acide carboxylique utilisé de préférence, soit séparée de l'acide adipique. Cette étape permet de séparer les composés organiques légers (plus volatils que les diacides) qu'il est intéressant de recycler dans l'étape d'oxydation du cyclohexane, éventuellement après un traitement destiné à les déhydrater.

Comme exemples de tels composés organiques légers, on peut citer les composés adipogènes (susceptibles d'être transformés en acide adipique) tels que le cyclohexanol, la cyclohexanone, l'acétate de cyclohexyle et d'autres composés comme des lactones (butyrolactone, valérolactone essentiellement).

5 L'étape de distillation est généralement effectuée à une température de 25°C à 250°C et sous une pression absolue comprise entre 10 Pa et la pression atmosphérique. De préférence la température du mélange pendant la distillation sera maintenue entre 70°C et 150°C.

10 La distillation peut, si nécessaire, être conduite en plusieurs étapes successives, en particulier dans le mode préféré où l'on souhaite éliminer la plus grosse partie, par exemple plus de 90 % et même plus de 99 % du solvant tel qu'un acide carboxylique aliphatique.

15 Pour parfaire la séparation des composés organiques légers mentionnés précédemment, on peut utiliser dans la distillation un entraîneur inerte, qui peut soit être de l'eau sous forme de vapeur, soit aussi être un gaz inerte tel que l'azote.

20 L'étape de distillation peut être éventuellement complétée par une extraction du pied de distillation à l'aide d'un solvant organique non miscible à l'eau. Cette extraction peut servir à séparer les esters, notamment de cyclohexyle, susceptibles de se trouver dans le pied de distillation. A titre d'exemples non limitatifs de tels solvants organiques, on peut utiliser des hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, des esters d'acides carboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, des cétones. Comme il est préférable d'éviter dans la mesure du possible l'introduction de nouveaux composés dans le procédé de l'invention, on utilisera avantageusement comme solvant d'extraction le cyclohexane. L'extrait peut être recyclé dans une nouvelle  
25 réaction d'oxydation, soit directement, soit après hydrolyse des esters.

30 Le distillat obtenu dans l'opération de distillation décrite précédemment comprend les différents composés volatils et de l'eau. Ces composés volatils sont valorisables et sont donc recyclés dans une nouvelle réaction d'oxydation du cyclohexane, après une élimination au moins partielle de l'eau par tout moyen connu, notamment par distillation azéotropique.

Le pied de distillation obtenu en fin de distillation, et ayant subi le cas échéant l'opération d'extraction, est traité pour séparer le catalyseur qu'il contient.

35 Cette séparation peut s'effectuer dans une première variante par une opération de cristallisation qui consiste essentiellement à dissoudre ledit pied de distillation dans la quantité minimale d'eau, généralement à chaud, puis à cristalliser principalement l'acide adipique. La solution aqueuse contenant le catalyseur peut être traitée par ailleurs pour isoler ledit catalyseur, pouvant être recycler dans une nouvelle opération d'oxydation.

La séparation peut aussi être réalisée par d'autres techniques connues, par exemple, après dissolution dudit pied de distillation dans de l'eau, en faisant une électrodialyse de la solution obtenue ou en passant ladite solution sur une résine échangeuse d'ions. L'électrodialyse peut être effectuée comme décrit dans la demande  
5 de brevet WO-A-97/36673. Les résines échangeuses d'ions sont des résines susceptibles de fixer les cations métalliques du catalyseur. Elles ont généralement des fonctions à caractère acide ou des fonctions à caractère complexant. Les fonctions à caractère acide sont le plus souvent des groupes acide sulfonique ou acide carboxylique. Les fonctions à caractère complexant sont le plus souvent des groupes de  
10 type imidodiacétique ou aminophosphonique.

La séparation peut aussi être effectuée dans une autre variante par un ou plusieurs lavages du pied de distillation par l'eau. Par un tel lavage, on dissout notamment le catalyseur ainsi qu'une partie des diacides, notamment l'acide glutarique et à un moindre degré l'acide succinique. Pour éviter ou limiter fortement la dissolution  
15 d'acide adipique, on met en oeuvre une quantité d'eau ou d'eau saturée en acide adipique qui représente en poids de 1 % à 100 % du poids du pied de distillation et de préférence de 10 % à 50 %.

L'étape de séparation du catalyseur est suivie par une opération de purification de l'acide adipique qui a été mis en solution aqueuse.

20 Cette purification peut être réalisée par hydrogénation et/ou par traitement à l'acide nitrique et/ou par oxydation par l'oxygène moléculaire ou par tout autre oxydant tel que l'ozone et les hydroperoxydes (incluant le peroxyde d'hydrogène).

L'hydrogénation est avantageusement effectuée à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur. Comme catalyseur, on peut citer à titre d'exemples non  
25 limitatifs ceux qui contiennent au moins un métal du groupe 8 de la Classification périodique des éléments tel que le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt. Ces métaux sont de préférence sous forme métallique et sont avantageusement déposés sur un support solide. Comme support solide, on peut utiliser non limitativement des charbons, des argiles, des zéolithes,  
30 des oxydes tels que les silices, les alumines, les silices-alumines, la magnésie. Le catalyseur peut être mis en oeuvre en lit fixe ou en lit fluidisé ou transporté. L'hydrogénation peut être réalisée en continu ou en discontinu, mais la marche continue est privilégiée dans la perspective d'une installation de type industriel.

Le traitement à l'acide nitrique peut être réalisé avec une solution aqueuse  
35 contenant généralement de 20 % à 80 % d'acide nitrique pur en poids par poids de solution. Ce traitement est généralement effectué en chauffant le mélange à une température de 25°C à 120°C et de préférence de 40°C à 100°C pendant une durée de quelques minutes à quelques heures. Le chauffage peut avantageusement être conduit

par paliers successifs à une température située dans les zones de valeurs indiquées précédemment. La quantité d'acide nitrique mis en oeuvre peut varier largement.

Elle doit d'une part bien évidemment être suffisante pour l'oxydation souhaitée et d'autre part ne pas être trop importante pour des raisons à la fois techniques et économiques.

- 5 Généralement on mettra en oeuvre de 0,8 mole à 4 moles, et de préférence de 1 mole à 2 moles, d'acide nitrique pour 100 grammes de solution d'acide adipique à traiter. Ce traitement est généralement réalisé en l'absence de catalyseur. Il peut également être conduit en présence d'un catalyseur, comprenant un ou plusieurs composés de cobalt, de cuivre et/ou de vanadium. Le traitement pouvant générer la formation de
- 10 vapeurs nitreuses, il est de préférence complété par une élimination à chaud desdites vapeurs nitreuses formées, par circulation dans le mélange liquide d'un gaz inerte, tel que l'azote.

- L'oxydation par l'oxygène moléculaire est plus particulièrement réalisée avec de l'air, de l'air enrichi en oxygène ou de l'air appauvri en oxygène et en présence d'un
- 15 catalyseur. Les catalyseurs décrits précédemment pour le traitement par hydrogénation conviennent pour ce traitement par l'oxygène moléculaire. De préférence on peut utiliser un métal choisi parmi le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium.

- L'oxydation par les hydroperoxydes, réalisée de préférence avec le peroxyde
- 20 d'hydrogène, peut être non catalysée ou être catalysée par les catalyseurs classiquement utilisés avec ce type d'oxydant. On préfère plus particulièrement les catalyseurs hétérogènes de type tamis moléculaire. On peut par exemple se référer aux catalyseurs décrits dans la demande de brevet WO 96/31455 ou dans le brevet FR-A-2 744 719. On peut en particulier avantageusement utiliser ceux qui contiennent
- 25 du titane.

- La purification par hydrogénation et/ou traitement nitrique et/ou oxydation à l'aide d'oxygène moléculaire, d'ozone ou d'hydroperoxyde peut être précédée ou suivie d'un traitement d'adsorption d'impuretés par un solide finement divisé tel que par exemple un
- 30 noir de carbone ou une alumine. Ce traitement comprend schématiquement l'addition de noir de carbone ou d'alumine à la solution aqueuse chaude contenant l'acide adipique et la filtration à chaud de ladite solution pour séparer le noir de carbone et les impuretés adsorbées. Ce traitement peut également être réalisé en continu sur un lit fixe

- Le traitement par hydrogénation et/ou le traitement à l'acide nitrique et/ou le traitement par oxydation à l'aide d'oxygène moléculaire, d'ozone ou d'hydroperoxyde est
- 35 généralement suivi par une opération de cristallisation de l'acide adipique dans l'eau, permettant notamment de séparer les acides glutarique et succinique présents, puis par une recristallisation dudit acide adipique pour atteindre la pureté souhaitée. Lorsque la

séparation du catalyseur a été réalisée a l'aide d'une cristallisation, il est habituellement suffisant de pratiquer une recristallisation.

Ces cristallisation et/ou recristallisation peuvent être effectuées dans les conditions décrites précédemment. Elles consistent essentiellement à dissoudre l'acide adipique dans la quantité minimale d'eau, généralement à chaud, puis à cristalliser ou recristalliser ledit acide adipique par refroidissement de la solution dans les conditions habituelles de cristallisation ( par exemple diminution progressive programmée de la température, ensemencement par des cristaux d'acide adipique le cas échéant).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention

#### EXEMPLES 1 ET 2

Dans un autoclave de 1,5 litre chemisé en titane et équipé d'une turbine six pales et de diverses ouvertures pour l'introduction des réactifs et des fluides ou pour l'évacuation des produits de la réaction et des fluides, que l'on a préalablement purgé à l'azote, on charge à température ambiante :

- acétate de cobalt tétrahydraté : 4,0 g (16 mmol)
- acide acétique : 357 g (5,95 mol)
- cyclohexane : 292,5 g (3,48 mol)
- cyclohexanone : 3,2 g (32,7 mmol).

Après fermeture de l'autoclave, la pression d'azote est portée à 20 bar, l'agitation est mise en route à 1000 tours/min et la température est amenée à 105°C en 20 min. L'azote est alors remplacé par 20 bar d'air appauvri (5 % d'oxygène). Le débit gazeux en entrée est réglé à 250 litres/heure.

Après une induction de 10 min environ, pendant laquelle il n'y a pas de consommation d'oxygène, la température s'élève de 2 à 3°C et l'oxygène commence à être consommé. Le titre en oxygène de l'air à l'entrée de l'autoclave est progressivement amené à 21 % en fonction de la consommation par l'oxydation.

Le titre en oxygène à la sortie du réacteur reste inférieure à 5 % durant la totalité de l'essai. La température dans l'autoclave oscille entre 104,9 et 105,1°C.

Lorsque 50 litres d'oxygène ont été consommés (taux de transformation du cyclohexane de 20 % environ), on commence l'injection en continu de la phase liquide : injection d'une solution d'acide acétique contenant 1,1 % en poids d'acétate de cobalt tétrahydraté à un débit de 3,7 ml/min et injection de cyclohexane à un débit de 4.1 ml/min. Le produit liquide est stocké en continu dans un décanteur de 7 litres à 70°C.



Après 400 minutes depuis le début de la réaction, l'air est progressivement remplacé par de l'azote, le contenu de l'autoclave est transféré dans le décanteur.

Le contenu du décanteur est un mélange biphasique. La phase supérieure, essentiellement cyclohexanique qui contient peu de produits et de cobalt est séparée.

- 5 La phase inférieure acétique (2340 g) contient l'essentiel des produits de l'oxydation et du cobalt. La phase acétique est soumise à une distillation en deux étapes dans les conditions suivantes :

a) étape 1 de distillation :

- 10 - pression : 60 kPa  
- température : 135°C.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Le distillat représente 1830 g et le pied de distillation environ 510 g.

b) étape 2 de distillation.

- 15 Le pied de distillation issu de l'étape 1) est débarrassé des composés organiques volatils qu'il contient grâce à une injection de vapeur d'eau à 150 °C sous une pression de 10 kPa (743 g de vapeur en 7 h).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Composés	Masse initiale non traitée	Pied de distillation étape 1	Pied de distillation étape 2
cyclohexanone	183,3 mmol	75 mmol	0
acétate de cyclohexyle	19,3 mmol	36,3 mmol	0
cyclohexanol libre	217,3 mmol	56,5 mmol	0
acide glutarique*	184,5 mmol	184,5 mmol	184,5 mmol
acide succinique*	121,1 mmol	121,1 mmol	121,1 mmol
acide adipique*	1656,5 mmol	1656,5 mmol	1656,5 mmol
acide hydroxycaproïque	23,4 mmol	23, mmol	23 mmol
acide hydroxyadipique	76 mmol	76 mmol	76 mmol
butyrolactone	77,9 mmol	64 mmol	0
valérolactone	23,4 mmol	10 mmol	0
acide acétique	1830 g	non dosé	< 10 mmol

- 20 (\*) : acide total (libre et estérifié)

On rajoute 1000 g d'eau au pied de distillation de l'étape 2. L'ensemble est chauffé à 70°C, puis est progressivement refroidi jusqu'à température ambiante selon le profil de température suivant : 12°C/h de 70°C à 60°C, 5°C/h de 60°C à 55°C, 11°C/h de 55°C à 44°C, 24°C/h de 44°C à 20°C.

Après filtration et lavages à l'eau, on obtient 200 g d'acide adipique brut, ayant une granulométrie moyenne de 300  $\mu$ m et comportant (en poids par poids) :

- acide succinique : 0,2000 %
- acide glutarique : 0,0030 %
- 5 - cobalt : 0,0100 % .

Une recrystallisation dans l'eau de 65 g de cet acide adipique brut conduit à un acide adipique (A) ayant une granulométrie moyenne de 300  $\mu$ m et comportant (en poids par poids) :

- 10 - acide succinique : 0,0002 %
- acide glutarique : < 0,0001 %
- cobalt : < 0,0002 % .

Le catalyseur au cobalt se trouve dans les eaux de cristallisation.

- 15 65 g de l'acide adipique brut sont soumis au traitement par hydrogénation suivant.

- Dans un autoclave de 500 ml, agité par secousses et chauffé par un four électrique, on introduit 65 g d'acide adipique brut obtenu précédemment à partir du pied de distillation de l'étape 2, 152 g d'eau et 2,8 g d'un catalyseur Pd/C à 10 % en poids de Pd. Après avoir purgé l'autoclave à température ambiante avec de l'azote,
- 20 on le pressurise à 20 bar avec de l'hydrogène.

- On chauffe à 135°C pendant 2h. On refroidit à 70°C, on dépressurise avec précaution et on filtre le catalyseur à cette température. On recrystallise ensuite l'acide adipique comme précédemment pour l'acide (A). On obtient ainsi un acide adipique purifié (B) qui présente des caractéristiques très proches de l'acide adipique (A) en ce
- 25 qui concerne les acides succinique et glutarique et le cobalt.

65 g de l'acide adipique brut sont soumis au traitement nitrique suivant.

- On chauffe à 65°C 158 g d'acide nitrique à 52 % en poids. On rajoute en 10 min 32 g de l'acide adipique brut obtenu précédemment à partir du pied de distillation de
- 30 l'étape 2. On ajoute alors 70 mg de nitrite de sodium. La température monte à 75°C. En maintenant cette température, on rajoute en 10 min 33 g de l'acide brut obtenu en pied de distillation de l'étape 2. On maintient en température pendant 1 h, puis on élimine les vapeurs nitreuses formées, par bullage d'azote pendant 30 min.

- On recrystallise ensuite l'acide adipique comme précédemment pour l'acide (A),
- 35 puis on lave à l'eau jusqu'à neutralité des lavages. On obtient ainsi un acide adipique purifié (C) qui présente des caractéristiques très proches de l'acide adipique (A) en ce qui concerne les acides succinique et glutarique et le cobalt.

Les lots (A), (B) et (C) d'acide adipique sont soumis à un test de chauffage. Ce test consiste à chauffer 50 g de chaque lot à 215°C pendant 205 min, puis à placer chacun d'eux dans 415 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 5 %.

On mesure ensuite l'absorbance à 454 nm (zone du jaune ) des adipates  
5 d'ammonium obtenus.

On obtient les résultats suivants, exprimés en absorbance relative, l'acide adipique (A) de référence représentant la valeur 1 :

- acide adipique (A) : 1
- acide adipique (B) : 0,08
- 10 - acide adipique (C) : 0,12.

Les acides adipiques (B) et (C) purifiés selon la présente invention sont nettement moins colorés que l'acide adipique (A) non compris dans l'invention. L'absorbance à 454 nm est respectivement 12 et 8 fois moins importante pour (B) et (C) que pour (A), qui possède cependant déjà une excellente pureté par rapport aux diacides inférieurs ou  
15 au catalyseur (Co), mais qui s'avère contenir des traces plus importantes d'autres impuretés colorées.

## REVENDEICATIONS

- 1) - Procédé de traitement du mélange réactionnel issu de l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique par l'oxygène moléculaire, dans un solvant organique et en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que ledit procédé comporte :
- une décantation en deux phases liquides : une phase supérieure essentiellement cyclohexanique et une phase inférieure comprenant essentiellement le solvant, les diacides formés, le catalyseur et une partie des autres produits de la réaction et du cyclohexane non transformé ;
  - une distillation de ladite phase inférieure, permettant de séparer d'une part un distillat comprenant au moins une partie des composés les plus volatils tels que le solvant organique, l'eau ainsi que le cyclohexane non transformé, la cyclohexanone, le cyclohexanol, les esters de cyclohexyle et les lactones éventuellement présents, et d'autre part le pied de distillation comprenant les diacides formés, le catalyseur ;
  - une séparation du catalyseur du pied de distillation obtenu précédemment, soit par cristallisation dans l'eau, par électrodialyse ou par passage sur résine échangeuse d'ions, après dissolution dudit pied de distillation dans l'eau, soit par lavage à l'eau ou par extraction liquide-liquide ;
  - un traitement de purification réducteur et/ou oxydant de l'acide adipique en solution aqueuse ;
  - une cristallisation précédant ou suivant le traitement de purification lorsqu'elle n'a pas été réalisée pour séparer le catalyseur ;
  - une recristallisation dans l'eau de l'acide adipique.
- 2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase cyclohexanique obtenue dans l'étape de décantation est réintroduite dans une opération d'oxydation du cyclohexane.
- 3) - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le solvant organique mis en oeuvre dans l'oxydation du cyclohexane est choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques et est de préférence l'acide acétique.
- 4) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur contient du cobalt, du manganèse, un mélange de cobalt avec un ou plusieurs autres métaux choisi parmi le manganèse, le chrome, le fer, le zirconium, l'hafnium, le cuivre.

5) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de distillation de la phase inférieure est conduite de telle façon que la majeure partie, et de préférence la quasi-totalité, du cyclohexane non transformé encore présent dans cette phase inférieure et du solvant soit séparée de l'acide adipique.

5

6) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de distillation est effectuée à une température de 25°C à 250°C et sous une pression absolue comprise entre 10 Pa et la pression atmosphérique et de préférence à une température située entre 70°C et 150°C.

10

7) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape de distillation est complétée par une extraction du pied de distillation à l'aide d'un solvant organique non miscible à l'eau.

15

8) - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'extraction est effectuée avec un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, les esters d'acides carboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et les cétones, et de préférence avec le cyclohexane.

20

9) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le pied de distillation obtenu en fin de distillation, et ayant subi le cas échéant l'opération d'extraction, est traité pour séparer le catalyseur qu'il contient, par une opération de cristallisation ou par une électrodialyse ou en passant ladite solution sur une résine échangeuse d'ions ou par un ou plusieurs lavages à l'eau.

25

10) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la purification est réalisée par hydrogénation et/ou par traitement à l'acide nitrique et/ou par oxydation à l'aide d'oxygène moléculaire, d'ozone ou d'hydroperoxyde.

30

11) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la purification par hydrogénation est effectuée à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur.

35

12) - Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que le catalyseur contient au moins un métal du groupe 8 de la Classification périodique des éléments tel que le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium, le nickel et le cobalt, de préférence déposé sur un support solide.

- 13) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la purification par traitement à l'acide nitrique est réalisée avec une solution aqueuse contenant de 20 % à 80 % d'acide nitrique pur en poids par poids de solution.
- 5        14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le traitement à l'acide nitrique est effectué en chauffant le mélange à une température de 25°C à 120°C et de préférence de 40°C à 100°C pendant une durée de quelques minutes à quelques heures.
- 10       15 - Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que le traitement à l'acide nitrique est réalisé en l'absence de catalyseur ou en présence d'un catalyseur, comprenant un ou plusieurs composés de cobalt, de cuivre et/ou de vanadium.
- 15       16) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la purification par oxydation est réalisée avec de l'air, de l'air enrichi en oxygène ou de l'air appauvri en oxygène et en présence d'un catalyseur.
- 20       17) - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le catalyseur est un métal du groupe 8 de la Classification périodique des éléments choisi parmi le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium.
- 25       18) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la purification par oxydation à l'aide d'un hydroperoxyde est réalisée avec le peroxyde d'hydrogène.
- 30       19) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le traitement de purification réducteur et/ou oxydant est suivi par une opération de cristallisation et/ou de recristallisation de l'acide adipique dans l'eau.
- 30       20) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le traitement de purification réducteur et/ou oxydant est précédé ou est suivi par un traitement d'adsorption d'impuretés par un solide finement divisé.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/FR 99/00420

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C51/44 C07C51/487 C07C51/43 C07C51/42 C07C55/14  
C07C51/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 03365 A (RHONE-POULENC CHIMIE ; COSTANTINI MICHEL (FR); FACHE ERIC (FR); NIV) 8 February 1996  see page 3, line 7 - line 32 see page 6, line 1 - page 7, line 7 see page 10, line 33 - line 34 see claim 22  ---	1-5, 7, 8, 10, 12-15, 19, 20
Y	DE 44 28 977 A (BAYER AG) 22 February 1996  see column 1, line 3 - line 9 see column 2, line 36 - line 46 see column 3; example 3  ---  -/--	1-5, 7, 8, 10, 12-15, 19, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

### Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 1999

Date of mailing of the international search report

19/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31-651 epcnl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Held. P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/FR 99/00420

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	FR 2 092 524 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 21 January 1972 see page 1, line 1 - line 15 see page 9: examples 1..III see claims ---	1,10, 13-15
A	FR 2 390 415 A (BASF AG) 8 December 1978  see page 4, example 1 see claims ---	1,10, 13-15
A	FR 2 353 513 A (BASF AG) 30 December 1977  see claim 1 ---	1,10, 13-15
A	DE 764 488 C (I. G. FARBENINDUSTRIE AG) 15 June 1953 see page 1, line 19 - page 2, line 17 see claim ---	1,10, 13-15
A	FR 1 266 886 A (THE CHEMSTRAND CORPORATION) 15 November 1961 see page 1, left-hand column, paragraph 2 see page 1, right-hand column, paragraph 3 see page 6: example 1 see claim 1 ---	1
A	WO 97 36673 A (FACHE ERIC ;HORBEZ DOMINIQUE (FR); LECONTE PHILIPPE (FR); RHONE PO) 9 October 1997 cited in the application see page 1, line 4 - line 7 see examples 2.3 see claims ---	1,9
A	US 3 933 930 A (DOUGHERTY EDWARD F ET AL) 20 January 1976 see claim 1 ---	1,10-12
P.X	FR 2 757 155 A (RHODIA FIBER AND RESIN INTERME) 19 June 1998 see page 1, line 33 - page 2, line 7 see page 2, line 34 - page 3, line 13 see page 4, line 3 - line 26 -----	1-9



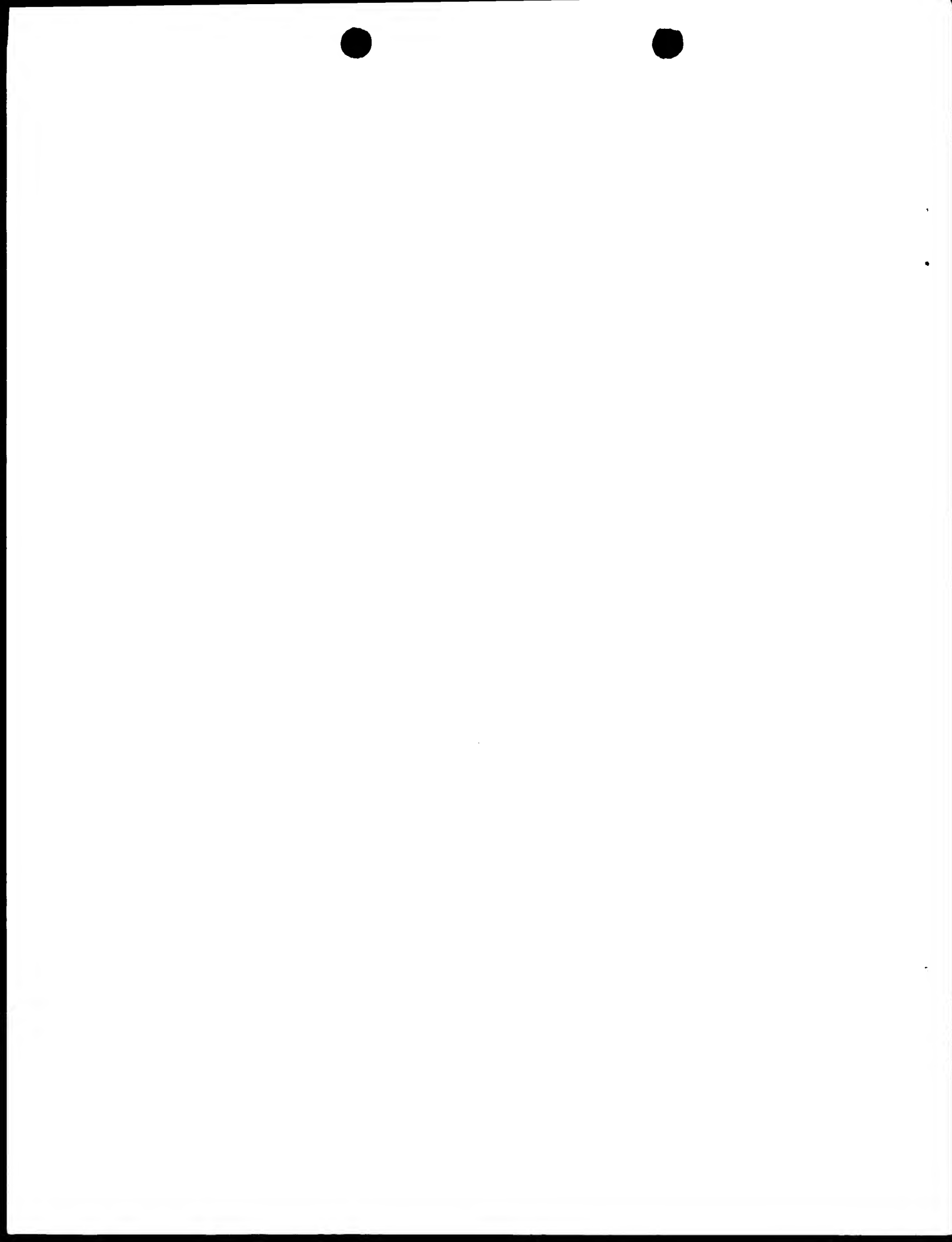
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00420

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9603365	A	08-02-1996	FR 2722783 A BR 9508785 A CA 2195576 A CN 1157605 A CZ 9700179 A EP 0772581 A JP 10500139 T PL 318357 A SK 9297 A US 5756837 A	26-01-1996 13-01-1998 08-02-1996 20-08-1997 11-06-1997 14-05-1997 06-01-1998 09-06-1997 05-11-1997 26-05-1998
DE 4428977	A	22-02-1996	NONE	
FR 2092524	A	21-01-1972	JP 49000812 B DE 2111195 A US 3790626 A	10-01-1974 09-03-1972 05-02-1974
FR 2390415	A	08-12-1978	DE 2721858 A BE 866958 A GB 1601636 A JP 1412250 C JP 53141212 A JP 62018536 B NL 7805190 A US 4227021 A	23-11-1978 13-11-1978 04-11-1981 27-11-1987 08-12-1978 23-04-1987 16-11-1978 07-10-1980
FR 2353513	A	30-12-1977	DE 2624472 A BE 855237 A GB 1576297 A JP 52148016 A NL 7705764 A	15-12-1977 30-11-1977 08-10-1980 08-12-1977 05-12-1977
DE 764488	C		NONE	
FR 1266886	A	15-11-1961	DE 1418702 A NL 255708 A SE 302299 B US 3023238 A	19-12-1968 15-07-1968 27-02-1962
WO 9736673	A	09-10-1997	FR 2746671 A CA 2250801 A CZ 9803156 A	03-10-1997 09-10-1997 17-03-1999
US 3933930	A	20-01-1976	DE 2609145 A JP 51108040 A NL 7601381 A	09-09-1976 25-09-1976 08-09-1976
FR 2757155	A	19-06-1998	CA 2222365 A CN 1184804 A CZ 9703979 A EP 0847980 A JP 10175910 A PL 323661 A SK 170097 A	12-06-1998 17-06-1998 17-06-1998 17-06-1998 30-06-1998 22-06-1998 08-07-1998



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No  
PCT/FR 99/00420

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07C51/44 C07C51/487 C07C51/43 C07C51/42 C07C55/14  
C07C51/31

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 96 03365 A (RHONE POULENC CHIMIE ; COSTANTINI MICHEL (FR); FACHE ERIC (FR); NIV) 8 février 1996  voir page 3, ligne 7 - ligne 32 voir page 6, ligne 1 - page 7, ligne 7 voir page 10, ligne 33 - ligne 34 voir revendication 22 ---	1-5, 7, 8, 10, 12-15, 19, 20
Y	DE 44 28 977 A (BAYER AG) 22 février 1996  voir colonne 1, ligne 3 - ligne 9 voir colonne 2, ligne 36 - ligne 46 voir colonne 3: exemple 3 ---	1-5, 7, 8, 10, 12-15, 19, 20

--/--



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### Catégories spéciales de documents cités

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 mai 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/05/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epcnl  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Held, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/00420

C (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents Références aux revendications visées

A	FR 2 092 524 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 21 janvier 1972 voir page 1, ligne 1 - ligne 15 voir page 9: exemples 1..III voir revendications ---	1.10. 13-15
A	FR 2 390 415 A (BASF AG) 8 décembre 1978  voir page 4: exemple 1 voir revendications ---	1.10. 13-15
A	FR 2 353 513 A (BASF AG) 30 décembre 1977  voir revendication 1 ---	1.10. 13-15
A	DE 764 488 C (I. G. FARBENINDUSTRIE AG) 15 juin 1953 voir page 1, ligne 19 - page 2, ligne 17 voir revendication ---	1.10. 13-15
A	FR 1 266 886 A (THE CHEMSTRAND CORPORATION) 15 novembre 1961 voir page 1, colonne de gauche, alinéa 2 voir page 1, colonne de droite, alinéa 3 voir page 6: exemple 1 voir revendication 1 ---	1
A	WO 97 36673 A (FACHE ERIC ; HORBEZ DOMINIQUE (FR); LECONTE PHILIPPE (FR); RHONE PO) 9 octobre 1997 cité dans la demande voir page 1, ligne 4 - ligne 7 voir exemples 2.3 voir revendications ---	1.9
A	US 3 933 930 A (DOUGHERTY EDWARD F ET AL) 20 janvier 1976 voir revendication 1 ---	1.10-12
P.X	FR 2 757 155 A (RHODIA FIBER AND RESIN INTERME) 19 juin 1998 voir page 1, ligne 33 - page 2, ligne 7 voir page 2, ligne 34 - page 3, ligne 13 voir page 4, ligne 3 - ligne 26 -----	1-9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/00420

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membres de la famille de brevets	Date de publication
WO 9603365 A	08-02-1996	FR 2722783 A BR 9508785 A CA 2195576 A CN 1157605 A CZ 9700179 A EP 0772581 A JP 10500139 T PL 318357 A SK 9297 A US 5756837 A	26-01-1996 13-01-1998 08-02-1996 20-08-1997 11-06-1997 14-05-1997 06-01-1998 09-06-1997 05-11-1997 26-05-1998
DE 4428977 A	22-02-1996	AUCUN	
FR 2092524 A	21-01-1972	JP 49000812 B DE 2111195 A US 3790626 A	10-01-1974 09-03-1972 05-02-1974
FR 2390415 A	08-12-1978	DE 2721858 A BE 866958 A GB 1601636 A JP 1412250 C JP 53141212 A JP 62018536 B NL 7805190 A US 4227021 A	23-11-1978 13-11-1978 04-11-1981 27-11-1987 08-12-1978 23-04-1987 16-11-1978 07-10-1980
FR 2353513 A	30-12-1977	DE 2624472 A BE 855237 A GB 1576297 A JP 52148016 A NL 7705764 A	15-12-1977 30-11-1977 08-10-1980 08-12-1977 05-12-1977
DE 764488 C		AUCUN	
FR 1266886 A	15-11-1961	DE 1418702 A NL 255708 A SE 302299 B US 3023238 A	19-12-1968 15-07-1968 27-02-1962
WO 9736673 A	09-10-1997	FR 2746671 A CA 2250801 A CZ 9803156 A	03-10-1997 09-10-1997 17-03-1999
US 3933930 A	20-01-1976	DE 2609145 A JP 51108040 A NL 7601381 A	09-09-1976 25-09-1976 08-09-1976
FR 2757155 A	19-06-1998	CA 2222365 A CN 1184804 A CZ 9703979 A EP 0847980 A JP 10175910 A PL 323661 A SK 170097 A	12-06-1998 17-06-1998 17-06-1998 17-06-1998 30-06-1998 22-06-1998 08-07-1998



1

2

3

4